

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59103

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 C 19/36	M J C	8016-4 J		
C 0 8 F 36/04	M P R	8416-4 J		
C 0 8 J 3/24	C E Q Z	9268-4 F		
// C 0 8 L 9:00		8016-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平3-240175	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成3年(1991)8月28日	(72)発明者	池松 武司 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	宮本 浩一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 野崎 鍬也

(54)【発明の名称】 共役ジエン系重合体の製造法

(57)【要約】

【構成】 (a)希土類元素の有機化合物、(b)有機アルミニウム化合物および(c)ハロゲン含有ルイス酸化合物からなる複合触媒の存在下に、共役ジエン類を重合し、次いでカルボン酸、酸ハロゲン化物及び酸無水物から選ばれるカルボン酸化合物をカップリング剤として添加し、反応させる共役ジエン系重合体の製造法。

【効果】 本発明により高いシス1,4-結合含率と増大された分子量又は重合体分子鎖の分岐構造を有するとともに、優れたゴム特性と加工性能、低い溶液粘度を示す共役ジエン系重合体を、高効率に製造することができる。得られた重合体は、タイヤ各部位あるいはホース、防振ゴムの原料ゴム等の自動車部品、工業用品の用途、さらには樹脂強化剤としての用途に利用できる。

【特許請求の範囲】

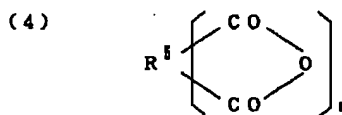
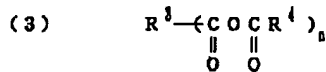
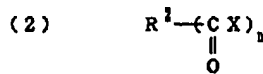
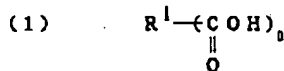
【請求項1】 (a) 希土類元素の有機化合物、(b) 有機アルミニウム化合物及び(c) ハロゲン含有ルイス酸化合物

からなる複合触媒の存在下に、共役ジエン類を塊状重合又は炭化水素溶媒中で溶液重合し、次いでカルボン酸、酸ハロゲン化物及び酸無水物から選ばれるカルボン酸化合物類をカップリング剤として添加し、反応させることを特徴とする共役ジエン系重合体の製造法。

【請求項2】 カップリング剤として、下記の一般式

(1) で規定されるカルボン酸、一般式(2) で規定される酸ハロゲン化物、一般式(3) で規定される分子間の酸無水物及び一般式(4) で規定される分子間の酸無水物から選ばれるカルボン酸化合物類を用いることを特徴とする請求項1記載の共役ジエン系重合体の製造法。

【化1】



ここに、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^5 は炭素数1~10、000の範囲の脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素基であり、 R^4 は炭素数1~50の範囲の脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素基である。また n は1~5、000の範囲の整数であり、 X はハロゲン原子である。

【請求項3】 共役ジエンが1, 3-ブタジエン及び/又はイソプレンである請求項1又は2記載の共役ジエン系重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、希土類元素系触媒により共役ジエンを重合し、次いで得られた重合体溶液にカルボン酸、酸ハロゲン化物及び酸無水物から選ばれるカルボン酸化合物類をカップリング剤として添加し、反応させることによって重合体分子量を増大又は重合体鎖を分岐化させることを特徴とする共役ジエン系重合体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高い1, 4-シス結合含率を有する共役ジエン系重合体の製造方法は既に多数の方法が公知になっている。特にニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒を用いて得られるブタジエン重合体は、一般にはシス結合含率が90%を越え

るものであり、リチウム基材触媒による低シスブタジエン重合体と共に工業的に製造されており、各種ゴム用途に広く使用されている。

【0003】また、高シスブタジエン重合体を製造する他の方法として、希土類金属化合物を主成分とする複合触媒を用いる方法も知られている。この場合に得られるブタジエン重合体は、遷移金属触媒によって得られる高シスブタジエン重合体に比較して、粘着性に優れるといった特長を有するとされている(Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 第22巻、293頁、1969年刊行参照)。

【0004】しかし、この種の複合触媒の主成分である希土類金属化合物あるいはこれらの複合触媒全体の重合溶媒に対する溶解性は十分でなく、不均一になる場合もあり、その触媒活性は不十分なものであった。また、得られるブタジエン重合体の分子量分布は広いものとなり、それ故、弾性特性等のゴム性能も一般の高シスブタジエンゴムに比較して特に優れるものではなかった。

【0005】これらの希土類金属を主成分とする複合触媒の欠点を改良すべく種々の試みも既になされている。例えば、重合触媒を重合系への添加に先立ち、少量の共役ジエンの存在下に予備反応し、活性を向上させる方法(特公昭47-14729号公報)、複合触媒の主成分である希土類金属化合物として、希土類金属のアルコラートを用いる方法、特定された三級カルボン酸のネオジム塩を用いて複合触媒の溶解性を改善した方法(特開昭54-40890号公報、特開昭55-66903号公報)、あるいは特定された有機リン酸のネオジム塩を主成分として用いる方法(Pyoc. China-US Bilateral Symp. Polym. Chem. Phys. 1979, 382 (1982年刊行)参照)等が知られている。これらの改良された触媒技術によれば、比較的分子量分布の狭い高シスブタジエン重合体を高活性に得ることができ、その重合体の物理的性能においても優れるものとされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、希土類金属化合物を主成分とする複合触媒によって、高いシス含率の共役ジエン重合体を得られることは既に知られている。しかし、得られる重合体は一般に分岐構造の少ない直鎖重合体であるため、従来の高シス共役ジエン重合体に比較して、強度性能、弾性性能等のゴム材料として基本性能には優れるものの、用途によっては他のゴム等の高分子材料や各種充填剤等との混合性もしくは加工操作性等に問題を有するものであった。特に、HIPS(ゴム強化された耐衝撃性ポリスチレン)等の樹脂改質剤としての用途においては、製造時の直鎖状ゴムのスチレン溶液の溶液粘度が極めて高くなるため、HIPS特性やHIPS製法にもよるが、一般に分岐構造導入による溶液粘度低減に対する要求が極めて強かった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述の問題を解決するために鋭意検討した結果、希土類元素系触媒により共役ジエンを重合し、次いでカルボン酸、酸ハロゲン化物及び酸無水物から選ばれるカルボン酸化合物類と反応させることによって、重合体分子量を増大又は重合体鎖を分岐化させることができ、これにより得られる重合体はそのゴム材料としての優れた特性を保持したままで、上記の課題を解決できることを見だし本発明に到達した。

【0008】ところで、技術は全く異なるが、共役ジエン類のアニオン重合技術においては多種の末端カップリング剤が公知である。カップリング剤の例としては、マルチエボキシド、マルチイソシアネート、マルチイミン、マルチアルデヒド、マルチケトン、各種カルボン酸エステル、マルチ酸無水物、マルチハライド、一酸化炭素および二酸化炭素等の化合物が挙げられる。

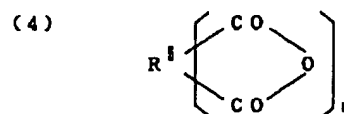
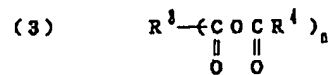
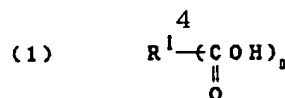
【0009】しかしながら、本発明者が鋭意検討した結果、希土類元素を主成分とする複合触媒を用いる重合に於ては、これらのカップリング剤を用いた場合のカップリング効率は、反応条件にもよるが一般には低いものであるのに対し、驚くべきことに、カルボン酸、酸ハロゲン化物及び酸無水物から選ばれるカルボン酸化合物をカップリング剤として用いた場合には、特異的に極めて高い重合体分子量の増大効果もしくは重合体鎖の分岐化効果を達成できることを見だし、本発明に到達したものである。

【0010】即ち本発明は、(a)希土類元素の有機化合物、(b)有機アルミニウム化合物及び(c)ハロゲン含有ルイス酸化合物からなる複合触媒の存在下に、共役ジエン類を塊状重合又は炭化水素溶媒中で溶液重合し、次いでカルボン酸、酸ハロゲン化物及び酸無水物から選ばれるカルボン酸化合物類をカップリング剤として添加し、反応させることを特徴とする新規共役ジエン系重合体の製造法を提供するものである。

【0011】カップリング剤であるカルボン酸、酸ハロゲン化物及び酸無水物から選ばれるカルボン酸化合物類は、好ましくは下記の一般式(1)で規定されるカルボン酸、一般式(2)で規定される酸ハロゲン化物、一般式(3)で規定される分子間の酸無水物及び一般式(4)で規定される分子間の酸無水物から選ばれる化合物である。

【0012】

【化2】



10

【0013】ここに、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^5 は炭素数1~10、000、さらに好ましくは1~1,000、特に好ましくは1~1000の範囲の脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素基である。 R^4 は炭素数1~50、特に好ましくは1~20の範囲の脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素基である。また、 n は1~5,000、さらに好ましくは1~100、特に好ましくは1~10の範囲の整数であり、 X はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素のハロゲン原子であり、特に好ましいハロゲン原子は塩素又は臭素原子である。 n の数を選ぶことによってカップリング剤の官能数、ひいては得られる共役ジエン系重合体の枝分れ数を自由に調整できる。

【0014】一般式(1)で示されるカルボン酸の好ましい具体例として、酢酸、ステアリン酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メリット酸、ポリメタアクリル酸エステル化合物又はポリアクリル酸エステル化合物の全あるいは部分加水分解物等を挙げるができる。

【0015】一般式(2)で示される酸ハロゲン化物の好ましい具体例として、塩化アセチル、塩化プロピオンル、塩化ブチル、塩化イソブチル、塩化アクリロイル、塩化ベンゾイル、塩化オキサリル、塩化スクシニル、塩化アセチル、臭化ベンゾイル、臭化オキサリル、ヨウ化アセチル、ヨウ化ベンゾイル、フッ化アセチル又はフッ化ベンゾイル等を挙げるができる。

【0016】一般式(3)で示される分子間の酸無水物の好ましい具体例として、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イソ酪酸、無水イソ吉草酸、無水ヘプタン酸、無水安息香酸又は無水ケイ皮酸等を挙げることができる。一般式(4)で示される分子内の酸無水物の好ましい具体例として、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸又はスチレン-無水マレイン酸共重合体等を挙げることができる。

【0017】また、本発明の目的を損なわない範囲で、カップリング剤分子中に、例えばエーテル基、3級アミノ基等の非プロトン性の極性基を含むものであっても構

50

5

わない。カップリング剤はこれらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。さらに、本発明の目的を損わない範囲で、フリーのアルコール基、フェノール基を含む化合物を不純物として含むものであってもよい。

【0018】本発明の共役ジエン重合体の製造法において用いられる複合触媒を構成する成分(a)である希土類元素化合物は下式で表される。

【0019】

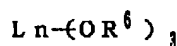
【化3】 $L_n Y_3$

ここに L_n は希土類元素である。具体的にはスカンジウム、イットリウムまたは原子番号が57~71の周期律表のランタニド系列希土類元素である。中でもランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムおよびガドリウムが好ましく、特にネオジウムが性能および工業的入手のし易さのバランスの点から好ましい。また、これらの希土類元素は2種以上の混合物であってもよい。また、 Y は酸の残基を示す。好ましい例としてはアルコール、フェノール、チオアルコール、チオフェノール、アミン、カルボン酸、有機リン酸、有機亜リン酸の塩の形などである。

【0020】アルコール型化合物(アルコキサイド及びフェノキサイド)としては、一般式

【0021】

【化4】



【0022】で表され、 R^6 は好ましくは炭素数1~40の範囲のアルキル基、アルケニル基、アルキル置換フェニル基またはアルキル置換ナフチル基である。好ましいアルコール又はフェノールの具体例としては2-エチルヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステア

リルアルコール、ノニルフェノール、ベンジンアルコール等が挙げられる。

【0023】チオアルコール型化合物(チオアルコキサイド、チオフェノキサイド)としては、一般式

【0024】

【化5】



で表され、 R^7 は好ましくは炭素数1~40の範囲のアルキル基、アルケニル基、アルキル置換フェニル基またはアルキル置換ナフチル基である。

【0025】希土類金属のアミン化合物としては、一般式

【0026】

【化6】



で表され、 R^8 は好ましくは炭素数1~40の範囲のアルキル基、アルケニル基、アルキル置換フェニル基又は

6

アルキル置換ナフチル基である。

【0027】希土類元素のカルボン酸化合物としては、一般式

【0028】

【化7】



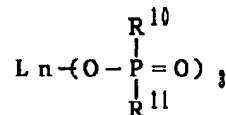
で表され、 R^9 は好ましくは1~40の範囲のアルキル基、アルケニル基、アルキル置換フェニル基またはアルキル置換ナフチル基である。

【0029】希土類元素化合物における各アルキル基あるいはアルケニル基は直鎖状、分岐状もしくは環状であってもよい。またカルボキシル基は炭化水素に対して、1級、2級又は3級のいずれの結合であってもよい。好ましいカルボン酸の具体例としてはオクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸10(シェル化学の商品名)が挙げられる。

【0030】希土類元素の有機リン酸化合物としては、一般式

【0031】

【化8】

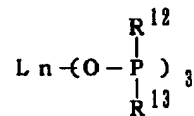


【0032】で表され、 R^{10} 、 R^{11} は、同一または異なり、好ましくは1~40の範囲のアルキル基、アルケニル基、アルキル置換フェニル基あるいはアルキル置換ナフチル基である。特にアルキル基あるいはアルケニル基は直鎖状、分岐状もしくは環状であってもよい。好ましい有機リン酸化合物の具体例として、トリス(リン酸ジ-2-エチルヘキシル)、トリス(リン酸ジノニルフェニル)が挙げられる。

【0033】希土類元素の有機亜リン酸化合物としては、一般式

【0034】

【化9】



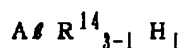
【0035】で表され、 R^{12} 、 R^{13} は同一または異なり、好ましくは1~40の範囲のアルキル基、アルケニル基、アルキル置換フェニル基またはアルキル置換ナフチル基である。特にアルキル基またはアルケニル基は直鎖状、分岐状もしくは環状であってもよい。好ましい有機亜リン酸化合物の具体例として、トリス(亜リン酸ジ-2-エチルヘキシル)、トリス(亜リン酸ジノニルフェニル)が挙げられる。

7

【0036】本発明の共役ジエン重合体の製造法において用いられる複合触媒を構成する成分(b)である有機アルミニウム化合物は、下式で表される。

【0037】

【化10】



【0038】ここにR¹⁴は炭素数1~20、好ましくは2から8の範囲の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、または炭素数6~20、好ましくは6~12の範囲のアルキル置換芳香族炭化水素基を表す。1(エル)は0、1または2、好ましくは0または1であり、Hは水素原子を示す。

【0039】好ましい有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、特に好ましい例としてはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを挙げることができる。また、これらの2種以上の混合物であっても構わない。

【0040】本発明の共役ジエン重合体の製造法において用いられる複合触媒を構成する成分(c)であるハロゲン元素含有ルイス酸化合物は、周期律表のIII b、IV bまたはV bに属する元素のハロゲン化合物、好ましくはアルミニウム元素のハライドないしは有機金属ハライドが挙げられる。ハロゲン元素としては塩素または臭素が好ましい。

【0041】これらの化合物の例としては、メチルアルミニウムジプロマイド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジプロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムジプロマイド、ジメチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムジプロマイド、ジエチルアルミニウムジクロライド、ジブチルアルミニウムジプロマイド、ジブチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムセスキプロマイド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジブチルアルミニウムジプロマイド、アルミニウムトリプロマイド、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三塩化リン、五塩化リンおよび四塩化錫があり、特に好ましい例としてはジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイ

8

ド、エチルアルミニウムセスキプロマイドおよびエチルアルミニウムジプロマイドが挙げられる。

【0042】本発明の製造法において使用される複合触媒の各成分の量もしくは組成比は、その目的によって異なるものとなる。共役ジエン類単量体100gあたり、一般には成分(a)の使用量は0.01~5ミリモルであり、好ましくは0.05~1ミリモルの範囲で使用できる。また一般には成分(b)の使用量は、0.1~50ミリモル好ましくは0.5~10ミリモルの範囲で使用できる。さらに成分(c)の使用モル量はその分子中に含まれるハロゲン原子数で異なるものとなり、希土類元素(Ln)1モルに対するハロゲン原子数で表し、一般にはハロゲン原子/Ln=1~6、好ましくは2~4の範囲で使用できる。

【0043】本発明の製造法によって用いることのできる単量体としては、一般にはブタジエン、イソブレン、ビベリレン、ジメチルブタジエン等の炭素数4~8の範囲の共役ジエン化合物あるいはその混合物から選ぶことができ、最も好ましい単量体はブタジエンである。またスチレン等のビニル芳香族炭化水素化合物共存下に重合もしくはビニル芳香族化合物と共重合することも可能である。

【0044】本発明の製造法は、塊状重合もしくは溶液重合法によって実施される。溶液重合法を用いる場合に使用できる重合溶媒としては、一般にはn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の沸点が200℃以下の脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素または芳香族炭化水素が好ましい。重合溶媒はこれらの2成分の混合物であっても当然構わない。また、メチレンクロライドやクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素やケトン化合物やエーテル化合物、トリアルキルアミン化合物等の非プロトン性の極性有機溶媒を少量含むことも可能であり、条件により複合触媒の重合溶媒への溶解性ひいては重合活性を改善できる。

【0045】本発明の製造法における重合温度は、-30~150℃、好ましくは10~120℃、特に好ましくは30~100℃で実施される。重合反応形式は回分法あるいは連続法のいずれにおいても利用できる。また、重合に先立って、共役ジエン単量体の共存下あるいは非共存下に、触媒成分の一部の組合せ、あるいは全てを予備反応あるいは熟成反応することも本発明の製造方法においては可能である。

【0046】本発明の製造法においては、重合反応が所定の重合率を達成した後、カップリング剤を添加し、反応させることによって重合体分子量を増大もしくは重合体鎖を分岐化される。カップリング剤の使用量は重合活性末端量に対して当量となるような量が分子量最大増加もしくは最大枝分れに最適の量と考えられる。しかし所望のカップリング度によって、いかなる範囲のカップリング剤量も使用できる。

【0047】一般には有機アルミニウムの炭素-金属結合あたり0.01~1.5当量、好ましくは0.1~1当量のカップリング剤量で使用する。この場合、カルボン酸化合物はカルボン酸結合単位あたりポリマー活性末端3分子、酸ハロゲン化物は酸ハロゲン結合単位あたりポリマー活性末端2分子、酸無水物は酸無水物結合単位あたりポリマー活性末端4分子と反応すると考えられるので、当量数計算には考慮する必要がある。カップリング剤は単独もしくは不活性化炭化水素溶液として添加することができる。またカップリング剤は一度に、分割してあるいは連続的に添加できる。カップリング反応はその反応性によっても異なるが、通常重合温度に近い温度で、数分から数時間行う。

【0048】本発明の製造法においては、カップリング反応を行った後、必要により重合停止剤、重合体安定剤を反応系に加え、共役ジエン系重合体の製造における公知の脱溶媒、乾燥操作、例えばスチームストリッピング乾燥、加熱乾燥等により重合体を回収できる。重合停止剤は、水もしくはプロトン性の極性有機化合物等から選ぶことができる。後者の例としては、各種のアルコール、フェノール、カルボン酸化合物を挙げることができる。

【0049】また重合体安定剤は公知の共役ジエン系重合体の安定剤、酸化防止剤から選ぶことができる。これらの特に好ましい例としては2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、トリノルフェニルホスフェート、フェニル-β-ナフチルアミン、N,N'-ジアアルキルジフェニルアミン、N-アルキルジフェニルアミン等が挙げられる。

【0050】本発明は上述のとおり、高いシス1,4-結合含率と増大された分子量又は重合体分子鎖の分岐構造を有するとともに、優れたゴム特性と加工性能、低い溶液粘度を示す共役ジエン系重合体を、高能率に製造する方法を提供するものである。得られた重合体は、そのゴム特性、加工性能における優れた特長を生かす各種用途、例えば必要により他の合成ゴム又は天然ゴムと混合し、シレド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ各部位の用途、又はホース、窓枠、ベルト、防振ゴムの原料ゴム等の自動車部品、工業用品の用途、さらには耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂等の樹脂強化剤としての用途に利用でき、これにより優れた性能、効果を発揮できる。

【0051】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、分析方法は次のとおりである。

(1) 1,4-シス含率は赤外分光光度計を用いて測定し、モレロ法にてデータ処理して求めた。

(2) 分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、THF(テトラヒドロフラン)を展開溶剤と

して測定した。

(3) カップリング率はGPCデータピーク解析を行い、ポリマー中に含まれるカップリングポリマーの重量含率を示す。

【0052】実施例1および比較例1

十分に乾燥した1000ml耐圧オートクレーブの内部を乾燥窒素で十分置換し、重合に用いた。実施例1は、90gの1,3-ブタジエンを含む600gのシクロヘキサン混液をオートクレーブ内に圧入した後、2-イソプロピル-5-メチルヘキサン酸ネオジム0.27ミリモル、ジイソブチルアルミニウムハイドライド4.4ミリモル、エチルアルミニウムセスキクロライドをC1/Nd=3の元素比になるように添加し、50℃で2時間重合を行った。

【0053】重合後、カップリング剤としてトリメシ酸クロリドを0.38ミリモル添加し、50℃で1時間反応させた。反応後はBHT[2,6-ビス(tert-ブチル)-4-メチルフェノール]の10wt%のメタノール/シクロヘキサン混合溶液10mlで反応を停止させ、さらに大量のメタノールで重合体を分離させ、50℃で真空乾燥した。

【0054】比較例1は、カップリング剤を添加しない他は実施例1と同様の条件で実施した。このようにして得られた重合体の収率、1,4-シス含率、分子量等の測定結果を表1に示す。またGPC測定結果を図1に示す。図中、1は実施例1の、また、2は比較例1の重合体の各流出カウントにおける重合体の相対濃度を示す。

【0055】実施例2~5

実施例2~5は、トリメシ酸クロリドに代えて、表2に記載したカップリング剤を表中に記載の量使用し、それ以外の重合条件は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0056】実施例6~8

実施例6~7はカップリング剤としてトリメシ酸クロリドにかえてイソフタル酸クロリドを表3に記載の添加量用いた。それ以外の重合条件は実施例1と同様にして実施した。結果を表3に示す。

【0057】実施例9~11

実施例9~11は、2-イソプロピル-5-メチルヘキサン酸ネオジムにかえて表4記載の有機ネオジムを用いた。それ以外の重合条件は実施例1と同様にして実施した。結果を表4に示す。

【0058】実施例12

実施例12は、2-イソプロピル-5-メチルヘキサン酸ネオジム0.27ミリモルと、ジイソブチルアルミニウムハイドライド4.4ミリモルを予め少量のブタジエンモノマー存在下に、窒素雰囲気下、ガラスボトル中で混合し、10分間予備反応させ、さらにエチルアルミニウムセスキクロライドをC1/Nd=3の元素比になるように添加し、1時間熟成させたものを用いた。重合温

11

度は45℃、重合時間は8時間とし、それ以外の条件は実施例1と同様に実施した。結果を表5に示す。

【0059】実施例13～15

実施例13～15は、ジイソブチルアルミニウムハイドライドにかえて表6記載の有機アルミニウムを用いた。それ以外の重合条件は実施例1と同様にして実施した。結果を表6に示す。

【0060】実施例16～18

*

12

*実施例16～18は、エチルアルミニウムセスキクロライドにかえて、表7記載のハロゲン含有ルイス酸を、C1/Nd=3元素比になる如く用いた。それ以外の重合条件は実施例1と同様にして実施した。結果を表7に示す。

【0061】

【表1】

実験番号	重 合 の 結 果				
	重合体 収 率 (%)	1, 4- シス含率 (%)	分 子 量 (万)		カップリ ング 率 (%)
			Mw	Mn	
実施例1	98	96	14.4	6.2	54
比較例1	98	96	8.5	3.7	0

【0062】

※20※【表2】

実 験 番 号	カップリング条件		重 合 の 結 果				
	カップリ ング剤の タ イ プ	カップリン グ剤添加量 (mmol)	重合体 収 率 (%)	1, 4- シス含率 (%)	分子量 (万)		カップリ ング 率 (%)
					Mw	Mn	
実施例 2	アジピン 酸	0.38	98	96	9.6	4.2	16
実施例 3	無水ヘブ タン酸	0.57	98	96	9.5	4.8	47
実施例 4	無水シト ラコン酸	0.57	98	96	12.1	5.9	56
実施例 5	*1	—	98	96	18.5	7.4	57

*1 スチレン-無水マレイン酸共重合体

重量平均分子量 1,700

無水マレイン酸含率 35重量%

添加量は無水マレイン酸結合として0.57mmol相当

【0063】

★40★【表3】

13

14

実験番号	カップリング条件	重 合 の 結 果				
	カップリング剤添加量 (mmol)	重合体収率 (%)	1,4-シス含率 (%)	分子 量 (万)		カップリング率 (%)
				Mw	Mn	
実施例6	0.29	98	96	11.5	5.2	41
実施例7	0.58	98	96	11.2	5.6	50
実施例8	1.16	98	96	10.4	5.4	49

【0064】

* * 【表4】

実験番号	重合条件	重 合 の 結 果				
	有機ネオジム化合物の タイプ	重合体収率 (%)	1,4-シス含率 (%)	分子 量 (万)		カップリング率 (%)
				Mw	Mn	
実施例9	パーサチック酸ネオジム	96	96	13.4	6.0	52
実施例10	エチルヘキサ酸ネオジム	86	95	12.6	5.2	44
実施例11	ジ(エチルヘキシル)リン酸ネオジム	98	96	13.7	6.3	55

パーサチック酸10：シェル化学の炭素数10のカルボン酸の商品名

【0065】

※ ※ 【表5】

実験番号	重 合 の 結 果				
	重合体収率 (%)	1,4-シス含率 (%)	分子 量 (万)		カップリング率 (%)
			Mw	Mn	
実施例12	99	96	14.5	6.6	58

【0066】

★ ★ 【表6】

実験番号	重合条件	重 合 の 結 果				
	有機アルミの タイプ	重合体収率 (%)	1,4-シス含率 (%)	分子 量 (万)		カップリング率 (%)
				Mw	Mn	
実施例13	トリエチルアルミ	92	95	27.1	9.1	37
実施例14	トリイソブチルアルミ	95	96	24.5	7.7	48
実施例15	ジエチルアルミ ハイドライド	97	96	14.8	6.4	50

【0067】

* * 【表7】

実験 番号	重合条件 ハロゲン化アルミ ス酸のタイプ	重合の結果				
		重合体 収率 (%)	1, 4- シス含率 (%)	分子量(万)		カップリ ング率 (%)
				Mw	Mn	
実施例 13	ジエチルアルミ プロマイド	96	97	14.4	6.2	55
実施例 14	エチルアルミセ スキクロライド	98	98	14.5	6.1	54
実施例 15	五塩化リン	80	96	12.0	5.3	40

【0068】

【発明の効果】本発明により高いシス1, 4-結合含率と増大された分子量もしくは重合体分子鎖の分岐構造を有するとともに、優れたゴム特性と加工性能、低い溶液粘度を示す共役ジエン系重合体を、高効率に製造することができる。

※【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1の重合体のGPC測定結果を示す図である。

【符号の説明】

1 実施例1の重合体

※20 2 比較例1の重合体

【図1】

